

## 킬레이트 착화합반응에 의한 음식물폐기물 혐기소화가스 중 황화수소의 제거와 황회수 및 경제성평가

박영규<sup>†</sup>, 양영선\*

<sup>†</sup>대진대학교 화학공학과  
487-711 경기 포천시 호국로 1007  
가톨릭관동대학교 교직과  
210-701 강원 강릉시 범일로 579번길 24

(2014년 1월 19일 접수; 2014년 4월 15일 수정본 접수; 2014년 4월 16일 채택)

## Reuse of Hydrogen Sulfide by Ferric Chelate Reaction of Food Waste Anaerobic Digestion Gas, Sulfur Recovery and its Economic Evaluation

Young G. Park<sup>†</sup>, and Youngsun Yang\*

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Daejin University  
1007 Hoguk-ro, Pocheon-si, Gyeonggi 487-711, Korea  
Department of Teacher's Education, Catholic Kwandong University  
24 579 Beangil Beumil-ro Kangreung-si Kangwon 210-701, Korea

(Received for review January 19, 2014; Revision received April 15, 2014; Accepted April 16, 2014)

### 요 약

0.1~1 M의 철킬레이트 화합물을 이용한 화학흡수반응에 의한 바이오가스내 황화수소제거를 위한 실험이 수행되었다. 철킬레이트 화합물을 이용한 황화수소제거는 철킬레이트의 최적산화반응을 통해 이루어진다. 바이오가스내 존재하는 황화수소는 킬레이트농도 및 pH 등의 공정조건에 따라 효과적으로 제거될 뿐만 아니라 철킬레이트 산화반응에 의해 황화수소내 존재하는 황성분을 생성시킨다. Fe-EDTA의 농도가 증가하면 철킬레이트 화합물의 착물이 안정되어 황생성의 전환이 증가하였다. 또한 철킬레이트화합물의 안정도는 pH에 따라 변하는 중요한 인자이고 pH 9에서 최적반응을 나타냈다.

**주제어** : 황화수소, 철킬레이트, 바이오가스, 황 회수, 폐기물

**Abstract** : Several experiments have been done to investigate the removal of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) synthetic gas from biogas streams by means of chemical absorption and chemical reaction with 0.1-1 M Fe/EDTA solution. The roles of Fe/EDTA were studied to enhance the removal efficiency of hydrogen sulfide because of oxidizing by chelate. The motivation of this investigation is first to explore the feasibility of enhancing the toxic gas treatment in the biogas facility. The biogas purification strategy affords many advantages. For instance, the process can be performed under mild environmental conditions and at low temperature, and it removes hydrogen sulfide selectively. The end product of separation is elemental sulfur, which is a stable material that can be easily disposed with minor potential for further pollution. As the Fe-EDTA concentration increased, the conversion rate of hydrogen sulfide increased because of the high stability of Fe-EDTA complex. pH as an important environmental factor was 9.0 for the stability of chemical complex in the oxidation of hydrogen sulfide.

**Keywords** : Hydrogen sulfide, Ferric chelate, Biogas, Sulfur recovery, Waste

### 1. 서 론

21세기, 전 세계의 각 국가는 친환경적인 에너지 확보를 위

해 여러 가지 기술개발을 통하여 그 방안을 마련하고 있다. 향후 1차 화석에너지를 대체할 에너지로, 많은 양의 부존량과 기후변화협약에 따른 온실가스 저감효과가 있는 바이오매

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysyang@kd.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/kset.2014.20.4.367 pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

스 에너지가 각광받고 있다[1]. 국내에서도 바이오매스의 한 종류인 음식물류폐기물을 이용하여 바이오가스를 생산하기 위한 다각도의 연구와 사업이 진행되고 있다. 또한, 2012년 이후 해양배출이 금지되면서 국가의 주요 현안문제이기도 한 음식물류폐기물의 처리문제는 바이오가스라는 신·재생에너지로 사용함으로써, 환경과 경제가 상생하는 환경선진국가로 도약할 수 있다[2].

유기성 폐기물 중 가축분뇨는 충고형물의 함량과 분해 가능한 휘발성 고형물의 함량이 낮아 에너지원으로 경제성이 낮은 편이다. 이러한 에너지의 한계를 극복하기 위해서 소화되지 않은 유기물을 투입하여 널리 사용하는 방법이 대두되고 있다. 현재 우리나라에서 배출된 음식물쓰레기가 연간 420만톤 발생하고 있고, 음식물쓰레기의 배출량은 전체 배출량의 65%를 차지하고 있어, 이 분야의 폐기물 배출이 국내의 폐기물 분야에 크게 기여하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 바이오가스 중에 메탄과 이산화탄소 발생량 보다 황화수소 발생량은 소량이지만 금속의 부식성과 장비의 유지관리를 어렵게 하기 때문에 유해가스인 황화수소를 분리 제거하는 것이 바이오가스의 분리정제에 앞서 중요한 과제이다. 이를 위해 현재 적용 중인 분리기술은 크게 흡착법, 흡수법, 생물학적 제거법 등이 있는데 사용용도, 재이용 및 경제성 등을 고려하여 최적의 기술적인 방법을 선택하는 것이 중요하다[3-17]. 미생물에 의한 생물학적 제거방법은 이차공해가 없고 운전비용이 적게 든다는 이점이 있으나 미생물을 이용한 정화장치는 처리면적을 필요로 한다. 또한 투자비용도 크기 때문에 이에 대한 경제성이 문제점으로 대두되고 있다[6]. 유해가스를 정제하기 위하여 종래의 방법으로 화학흡착제 등을 사용하였지만 흡착제의 처리하는 과정에서 또 다른 환경오염 등의 여러 가지 문제점이 대두되고 있다. 다른 대체방법으로는 흡수제를 이용한 황화수소 등의 산성가스의 제거는 알카놀아민 흡수용액을 사용한 흡수분리기술이 폭넓게 사용이 가능하나 경제성과 흡수제의 재이용 등의 문제점과 흡수제의 부식성, 독성, 인화성 및 작업환경 등의 이유로 인해 널리 이용되지 못하고 있다[7-11].

바이오가스내 황화수소를 제거하기 위해서 주로 사용하는 방법으로 금속철을 이용한 흡착법이나 흡수법 등이 주로 이용하여 왔다[11-14]. 본 논문과 같이 황화수소가스를 제거하기 위하여 화학흡수제인 무기화합물인 철화합물을 사용한 사례는 많지만 철킬레이트(Fe-EDTA)를 이용하는 처리방법 등은 국내에서는 석유화학공정 및 제지공장 등의 화학처리공정 및 악취가스처리를 위해 황화수소를 제거하기 위해 제한적으로 사용되어 왔다[16-17]. 혐기발효를 위해 생성되는 바이오가스 내 황화수소를 흡수반응에 의해 철킬레이트 화합물을 본격적으로 적용된 예는 외국에서는 있지만 국내에서는 적었다[15]. 만일 황화수소를 철킬레이트의 화학적인 흡수반응을 이용하면 황으로의 침전은 안전하고도 쉽게 분리가 가능하며 화학적으로도 안정적이고 인체에 무해하며 부식성이 없다. 또한 사용 후 재이용이 가능하고 고효율의 분리정제가 가능하기 때문에 바이오가스 분리를 위해 최적의 조건에서 분리정제를

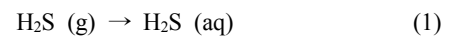
위한 방법을 고려할 수 있다. 그러므로 EDTA에 의한 철킬레이트 화합물이 바이오가스 성분으로부터 황화수소를 쉽게 산화하면서 적절한 공정조건에 의해 여과나 침전방법에 의해 제거가 가능하다[14].

그러므로 바이오가스 발생시설에서 발생하는 대표적인 유해가스성분인 황화수소는 철킬레이트 화합물에 의한 산화반응 조건에 따라 기초실험을 수행하는 것이다. 결국 황화수소의 제거를 목적으로 공정조건별로 최적의 황화수소 제거조건을 규명하고 이와 더불어 반응조건에 따른 황생성을 도출을 규명하는 데 목표가 있다.

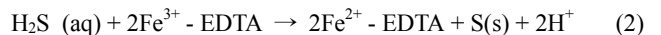
## 2. 이론

금속 킬레이트 촉매를 이용한 황화수소의 제거에서 가스는 액상 킬레이트용액에 용해되고 용해된 황화수소는 산소와 반응하여 물로 전환된다. 특히 수용액 중 황이온은 산소에 의해 고체황으로 침전되지만 일반적으로 산화작용을 촉진시키기 위하여 금속촉매를 사용하는 경우가 있다. 황화수소제거에서 주로 이용되는 경우는 철염과 킬레이트 EDTA를 사용하며  $FeSO_4$ -EDTA촉매를 개발하여 황화수소제거 공정에 적용하였다. 철킬레이트 촉매를 이용한 2가나 3가 철을 사용하여 황화수소를 제거하기 위해 철염의 농도를 달리하여 제거효율을 측정하여 보았다.

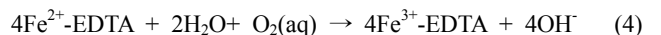
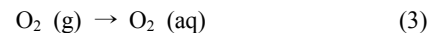
아래의 화학반응식은 철킬레이트 화합물의 황화수소 제거 메커니즘이며 그들은 다음과 같다.



식 (1)은 수용액상에서 황화수소가스의 물리적 흡수상태를 나타내며 pH 7 이상에서 액상의 황화수소가스는  $S^{2-}$ 로 분해되며 이는 식 (2)와 같이  $Fe^{3+}$ -EDTA와 반응하여 황화합물이 불용성의 황으로 산화되면서 불활성물인  $Fe^{2+}$ -EDTA로 된다.

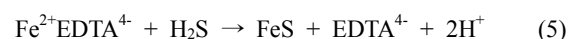


$Fe^{2+}$ -EDTA는 아래의 반응식, 즉 용해된 산소에 의해 재환된다.



그러므로 위 반응식 (1)~(4)의 조합을 통해 다음의 순반응식으로 나타낼 수 있다.

상기 식 (1)~(4)은 종래의 액상탈황촉매 조성물인 Fe-EDTA 착화합물을 촉매 소재로 하여 산소의 공급만으로 촉매를 재생할 수 있으나 조성물 pH 변화가 수반되어 산성영역으로 변화되는 경우는 아래의 화학반응식 (5)과 같이  $FeS(s)$  침전이 생성되고 있다.



### 3. 실험

#### 3.1. 실험재료

철킬레이트 화합물은 Fe-EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid Iron Salt, 분자량 421.09)는 DAEJUNG공업사의 99% 순도제품을 사용하였다. 철킬레이트 수용액 흡수제는 용매를 증류수를 사용하여 철킬레이트의 농도를 다양한 농도범위 내에서 희석하였다. 혐기발효 중 발생하는 바이오가스에서 유해가스 중 황화수소 가스 등은 자극성 있는 기체상의 물질이고 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 주고 있다. 특히 황화수소 가스는 발생원이 다양하고 극히 낮은 5 ppm의 농도에서도 취기를 발생하며 대기 중 300 ppm이 노출되는 경우에 인체에 치명적일 수 있는 특성을 지닌다. 이러한 황화수소의 제거효율을 평가하기 위해 Table 1에 나타난 음식물쓰레기 혐기발효 바이오가스내 존재하는 황화수소농도를 참고하여 3,000 ppm 이상의 농도로 조제한 가스를 혼합 사용하였다. 실험에 사용된 황화수소 가스는 불활성가스인 질소가스와 황화수소가스(대덕공업사)의 혼합가스이고, 가스 혼합기는 Seahwa, 2ch Automatic Gas Mixing station

**Table 1.** Biogas composition given in % volume

| Gases            | Biogas contents (vol%) |
|------------------|------------------------|
| CH <sub>4</sub>  | 52-95                  |
| CO <sub>2</sub>  | 10-45                  |
| H <sub>2</sub> S | 0.01-2                 |
| H <sub>2</sub>   | <0.1                   |
| O <sub>2</sub>   | <0.1                   |
| CO               | <0.01                  |
| NH <sub>3</sub>  | trace                  |
| Organics         | trace                  |

(SHGM-2000N)를 사용하였고 주입펌프는 MILLIPORE (XI5-522050), 교반기는 마그네틱 교반기(DAIHAN Scientific, MSH-20 A), 압력계지는 Hisco (USA)제품을 사용하였으며, 반응기는 sus로 직접 제작하였다. 온도 조절을 위하여 사용한 CIRCULATION BATH는 Vison의 VS-190 CS, 펌프로는 WILO의 PW-220M를 사용하였다.

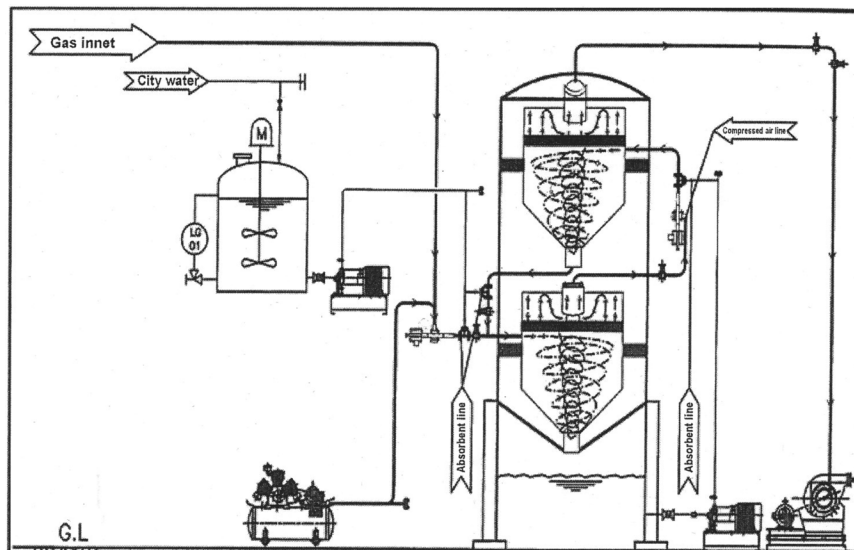
#### 3.2. 실험장치

본 연구에서 사용한 흡수탑은 압력가스로 흡수액에 gas-lift 반응기를 이용하여 흡수액과 반응하여 정제하는 방법을 사용하였다. 산화반응이 충분히 일어난 후에 가스측정기(ORAE, USA)를 이용하여 배출구로부터 배출되는 황화수소의 농도를 측정하였다. 유해가스성분을 제거하기 위해 Figure 1의 주 반응기 개략도를 도식하였다. 철킬레이트를 재사용할 수 있도록 연속반응공정에서 산소주입에 의해 Fe-EDTA 재활용하기 위하여 사용하였다. 황화수소 산화반응 후 환원된 Fe(II)착물의 산화를 위하여 사용된 산소는 공기압축기를 사용하여 공급하였다. 본 실험을 수행하기 위해 제작, 설치된 실험 장치의 흡수탑은 파주시 시설관리공단에 파일롯플랜트를 설치 운영하였으며 주요제원은 직경 18.9 cm, 높이 150 cm로 스텐(stainless steel)로 직접 제작하였다. 흡수탑에 흡수제를 주입한 후, MFC (Seahwa, 2ch Automatic Gas Mixig station SHGM-2000N)로 유속을 100 L/min로 하여 가스를 흡수탑으로 공급하여 준다. 3분 후 Output에서 황화수소 가스측정기를 이용해 나오는 가스를 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 철킬레이트와 황화수소의 화학반응

우선 철 킬레이트 촉매의 안정도는 철염과 킬레이트의 결합력이 달라지며 철염에 킬레이트가 결합하여 철 착염을 형



**Figure 1.** Schematic diagram of an air-lifter for the experimental apparatus.

성하는 데, 킬레이트 원자들이 철이온과 결합하면서 리간드 원자들은 양성자를 잃게 되고 킬레이트인 EDTA에 존재하는 비공유전자쌍과 카르복실기의 산소원자가 리간드로 작용하여 철염과 킬레이트 사이에 배위결합을 형성하므로 일반적으로 촉매의 안정도가 높다고 할 수 있다. 철킬레이트 화합물 중 EDTA를 사용하는 경우는 EDTA는 전이금속과 가장 안정한 착물을 형성하는 다섯 개의 고리를 가지는 리간드로서 Fe와 1:1의 착물을 형성하며 철킬레이트의 착물형성상수는 14 이상으로 FeS의 침전을 효과적으로 막는 것으로 나타났다[14]. 여기서 Fe<sup>2+</sup>-EDTA는 육배위 결합을 하나 Fe<sup>3+</sup>-EDTA에서 Fe<sup>3+</sup>는 칠배위 결합을 한다. 이 경우에 EDTA에 있는 4개의 산소와 2개의 질소에 배위 결합하고 나머지 한 개는 산성영역에서는 H<sub>2</sub>O 그리고 알칼리영역에서는 OH<sup>-</sup>와 결합한다.

그러므로 황화수소가 수용액 중에서 식 (2)와 같이 해리되므로 수용액 중의 황이온은 산소에 의해 고체 황으로 침전되므로 산화작용을 촉진하기 위해서는 금속촉매를 사용한다. 황화수소를 산화시키는 이들 금속이온 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 등은 황화수소와 친화력이 있고 수용액 중에서 황이온을 산화시키고 자신은 환원되며 용액 중의 산소에 의해 재차 산화되는 산화환원 반응에 의한 촉매 작용을 한다[14]. 그러나 이들 금속이온은 수용액 중의 황이온과 반응하여 FeS 등의 침전물이 생성되어 촉매의 활성을 감소시키므로 촉매의 역할을 수행하기 위해서는 이러한 침전물이 생성되지 않도록 하여야 한다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위해 액상촉매를 이용하여 황화수소를 S<sub>2</sub>로 산화시키기 위한 철과 킬레이트(EDTA)가 사용되고 있다. 철 킬레이트는 안정한 착물로 황침전물의 생성을 억제하면서 산화-환원반응을 수행할 수 있기 때문에 황화수소의 산화반응에 널리 이용되고 있다[14]. 즉, 철 킬레이트 화합물의 산화환원 반응을 이용한 황화수소의 탈황반응에서 착체형성물질(킬레이트물질)에 요구되는 특성은 우선 철 이온(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>)과 안정한 착체형성이 가능해야 한다. 즉, 안정한 킬레이트 화합물을 형성해야 불순물상 침전이 FeS(s) 침전에 의한 촉매의 활성저하를 방지할 수 있으며, 열역학적 평형상수 관점에서는 착물형성상수(complex formation constant, K<sub>f</sub>) 또는 안정화상수(stability constant, K<sub>s</sub>)가 큰 것이 유리하다. pH가 감소할 수록 Fe-EDTA의 착물형성상수는 낮아지므로 Fe착물 결합이 파괴되어 착물용액 중에 존재하는 S<sup>2-</sup>와 Fe<sup>2+</sup>의 반응에 의해 FeS로 침전이 증가되어 용액 중의 착물농도가 급격히 낮아지므로 황화수소 산화반응에 따른 반응성이 감소하게 된다[17]. 또한 Fe<sup>3+</sup>이온과의 착체형성상수가 Fe<sup>2+</sup>이온과의 착체형성상수에 비하여 큰 것이 철 이온의 환원반응 후 산소에 의한 산화반응이 효과적으로 촉진되어 촉매의 성능을 향상시킬 수 있다. 이는 철킬레이트의 안정도 상수(log k<sub>f</sub>)는 Fe<sup>3+</sup>-EDTA는 25.1, 그리고 Fe<sup>2+</sup>-EDTA는 14.3으로서 FeS의 침전을 효과적으로 방지할 수 있다[17].

4.2. 철킬레이트 농도의 변화

철 킬레이트 농도와 농도변화에 따른 pH변화 등에 의해 황화수소 산화반응에 변화가 일어난다. 즉, Figure 2에서 보듯이

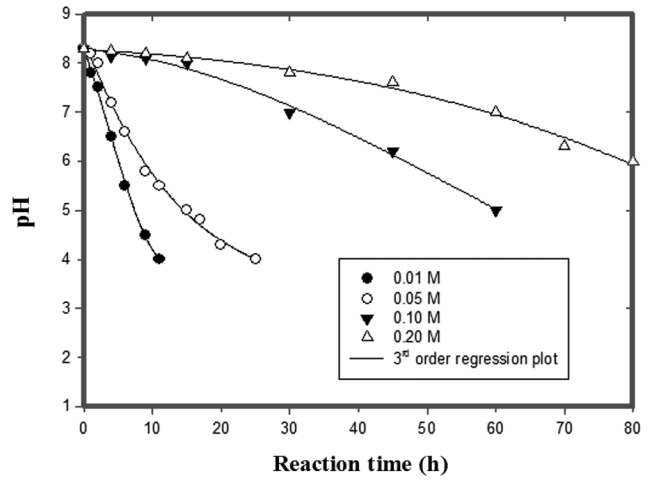


Figure 2. Variation of pH in different initial each Fe-EDTA concentrations according to the oxidation of hydrogen sulfide.

철킬레이트 농도가 증가함에 따라 황화수소 제거효율은 증가하고 반응 중 pH의 변화는 감소 경향을 보이고 있다. 철킬레이트 착물 용액의 pH 감소는 반응 중 착물의 분해에 의해 생성된 Fe<sup>2+</sup>와 황화수소 산화반응 중 생성된 S<sup>2-</sup>가 반응하여 FeS로 침전되므로 반응식 (5)와 같이 나타난다. 그러므로 철킬레이트 농도에 따른 황화수소 산화반응은 pH가 급격히 감소한다는 점에서 황화수소의 산화반응에 의한 제거효율이 급격히 감소하였고 촉매 용액의 pH변화와 철농도의 변화도 유사한 경향을 보이고 있다. 철킬레이트 농도에 따른 황화수소 산화반응은 철킬레이트 농도가 증가할수록 산화반응은 안정하게 수행되므로 효율적인 황화수소 산화반응을 수행하기 위해서는 착물 농도 증가에 따라 황화수소 소비량이 큰 착물농도에서 산화반응을 진행하는 것이 바람직하다.

결국 Figure 2에서 보듯이 철킬레이트의 농도가 0.05 M과 0.1 M 사이에서 pH의 변화는 반응시간에 따라 배 이상 차이가 나타나고 있지만 철킬레이트 농도가 0.2 M 이상에서는 비교적 안정적으로 pH변화는 별로 없는 것으로 나타났다. 이상의 실험결과는 Figure 3에서 보듯이 철킬레이트 농도가

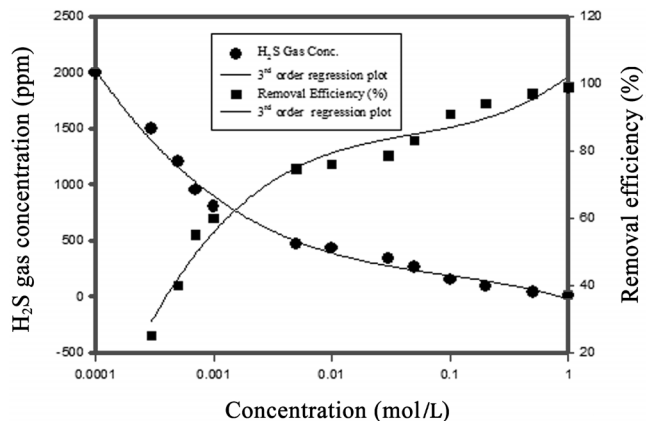
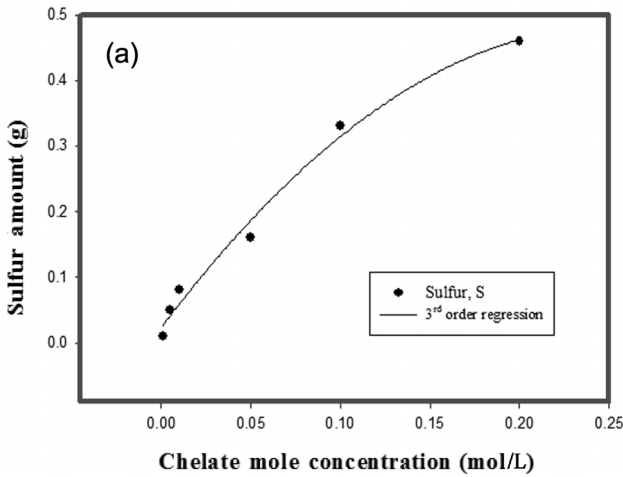
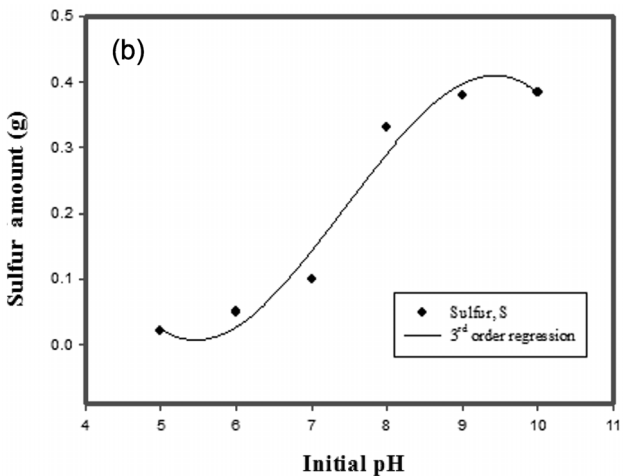


Figure 3. Removal efficiency of hydrogen sulfide in different initial Fe-EDTA concentrations.

0.2 M 이상에서는 황화수소의 제거효율은 90% 이상인 반면에, 철킬레이트 농도가 0.02 M 이하에서는 제거효율이 70% 이하인 것으로 나타났다. 궁극적으로 철킬레이트의 농도가 높을수록 처리효율은 96%까지 증가하는 것으로 나타났다. 철킬레이트 농도에 따른 처리효율은 철킬레이트의 농도가 증가하면 증가하지만 저농도에서도 처리효과가 좋은 것으로 보아 철킬레이트는 황화수소의 처리에 탁월한 효과를 갖는 것으로 나타났다. 또한 Figure 4(a)에서도 철킬레이트의 농도가 증가함에 따라 황화수소 반응 중의 착물농도가 0.05 M인 경우에 착물의 농도가 2배 증가할 때 황의 생성량은 3.2배 증가하지만 0.15 M에서는 농도가 2배 증가될 때 황이온 생성량은 5.5배 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 철킬레이트 농도에 따른 황화수소의 산화반응은 철킬레이트의 농도가 증가할수록 산화반응은 안정하게 수행되므로 효율적인 황화수소 산화반응을 수행하기 위해서는 황화수소 소비량이 큰 0.1 M 이상의 착물농도에서 산화반응이 진행되는 것이 더욱 효과적일 것으로 나타났다.



(a) oxidation of hydrogen sulfide in different chelate concentrations



(b) oxidation of hydrogen sulfide in different pH conditions

Figure 4. Production of sulfur from the oxidation of hydrogen sulfide.

### 4.3. pH의 영향

초기 pH에 따른 황화수소 산화반응에서 초기 pH가 6 이하에서는 황화수소를 거의 제거하지 못하나 pH가 증가할수록 산화반응에 의한 황화수소 제거율이 증가하는데 pH 8에서 최대제거율을 보여 주고 있다. 그러나 pH 9 이상에서는 pH가 증가됨에 따라 황화수소 제거율은 크게 증가하지는 않았다. 이는 철킬레이트는 pH에 따라 착물의 화학종이 변화하여 산성영역에서는  $Fe^{3+}(H)EDTA^{4-}$  형태로, 알칼리영역에서는  $Fe^{3+}(OH)EDTA^{4-}$  형태로 존재하게 된다[14]. 황화수소 산화반응 중 pH 9를 기준으로 하여 pH가 감소할수록 산화반응종인  $Fe^{3+}(OH)EDTA^{4-}$  농도가 급격히 감소하여 황화수소와 효율적으로 반응하지 못하게 된다. pH가 낮아질수록 Fe-EDTA 유효상수는 낮아지는 경향이 있으며[17], 이는 촉매의 안정성은 낮아져 철킬레이트 결합이 파괴되어 용액 중에 존재하는  $S^{2-}$ 와  $Fe^{2+}$ 의 반응에 의해 FeS로 침전이 증가되어 용액 중의 착물의 농도가 급격히 감소하여 결국 산화반응에 따른 반응성이 감소한다. 이는 황화수소 산화반응에서  $Fe^{3+}(OH)EDTA^{4-}$ 가 황화수소의 주된 산화반응이고  $Fe^{3+}(H)EDTA^{4-}$ 는 황화수소의 제거에 관여하지 않는다는 보고와 일치한다[4].

그러므로 철염과 킬레이트의 화합물인 철킬레이트 촉매의 황화수소 산화반응은 pH 5 이상에서  $Fe(OH)-EDTA$  상태로 존재하며 황화수소를 산화시킨 후 자신은 환원되고 촉매는 산소에 의해 다시 산화되어 반응이 일어난다. 그러나 pH가 5 이하인 경우에는  $Fe(H)-EDTA$  형태로 존재하므로 황화수소와의 산화반응이 일어나지 않는다. 그러므로 Fe-EDTA 촉매가 황화수소와 반응하기 위해서는 반응 중간산물인  $Fe(OH)-EDTA$  상태로 존재하는 pH조절이 중요하다. 그러므로 황화수소는 pH에 따라 2단계로 해리되므로 황화수소의 산화반응을 적절히 수행하기 위해서는 Fe-EDTA 촉매는 산성보다 염기성으로 유지하는 것이 산화반응에 안정적이며 황화수소와 효율적으로 반응하는 것으로 나타났다. Figure 5에서 보듯이 초기 pH를 6.7로 조절한 후 반응시간에 따라 pH변화를 관찰하여 분

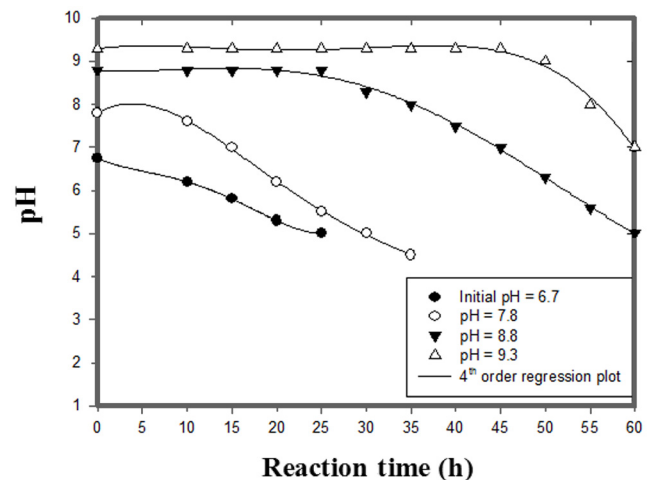


Figure 5. Variation of pH in initial each different pH according to the oxidative reaction of hydrogen sulfide.

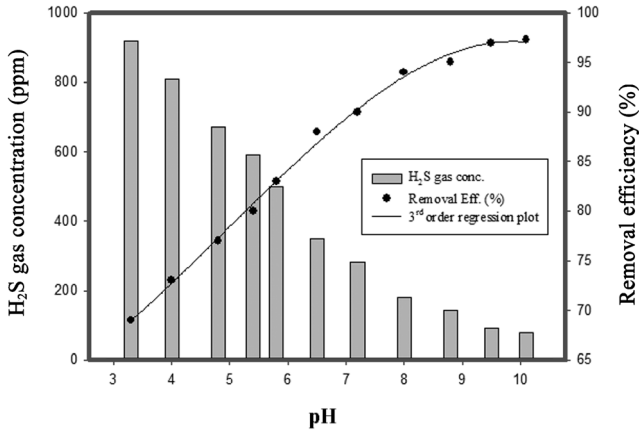


Figure 6. Removal efficiency of hydrogen sulfide in different pH.

결과, 반응시간에 따라 pH변화가 매우 컸다. 이것은 pH가 산성으로 변화함에 따라 산소에 의해 산화될 Fe-EDTA가 반응 중 생성된 라디칼에 의해 킬레이트가 급격히 분해되면서 촉매의 열화가 가속화된다. 그러므로 Figure 6에서 황화수소 산화반응은 초기 pH가 6 이하에서는 황화수소 제거율이 낮았으나 pH가 증가할수록 산화반응에 의한 황화수소 제거율은 증가하다가 pH가 10에서는 황화수소 제거율이 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 더욱이 pH가 7 이상의 알칼리용액에서는 pH가 약산성인 경우보다 제거효율이 증가하였다. 이는 철킬레이트 흡수제를 황화수소와 산화반응 시키기 위해서는 pH가 중성 이상인 경우에 염이온 상태로 황화수소를 산화시키면서 황이 형성하게 된다. 더욱이 알칼리성으로 pH가 높게 되면 OH<sup>-</sup>의 증가로 용해도가 증가하고 이로 인해 화학적 산화반응이 진행하므로 처리효율이 더욱 증가한다. 그러므로 pH가 알칼리성인 경우 철킬레이트 흡수제와 황화수소 가스와의 산화작용에 영향을 주므로 결국 온도와 pH의 조절은 제거효과에 효과적이며 최적온도 및 최적 pH조건에서 황화수소 가스의 제거효율이 90% 이상 도달함을 알 수가 있다.

4.4. 온도의 영향

Figure 3에서 나타났듯이 철킬레이트와 황화수소와의 반응성은 반응온도에 따라서도 차이가 나타나며 실험결과는 반응온도가 25 °C에서 75 °C로 증가할수록 처리효율은 65%에서 45% 이하로 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 반응온도가 증가하게 되면 아레니우스 식에 의해서 반응속도정수가 감소하는 것으로 나타나며 반응속도가 감소하게 된다. 그러므로 반응온도가 10 °C씩 증가하게 되면 황화수소의 처리효율은 7~8% 감소하는 것으로 나타났다. Figure 7에서는 반응온도에 따라 황화수소의 제거효율에 미치는 영향을 조사하였다. 25~75 °C의 조건에서 최적의 온도조건을 찾기 위해 조사한 결과, 온도 상승에 따라 처리효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 철킬레이트 흡수제가 황화수소와 접촉 시 가스의 농도가 수증의 성분농도와는 일정한 평형관계가 성립되고 수증으로의 가스의 용해도는 온도가 높아지면 감소하여 제거율이 저하된

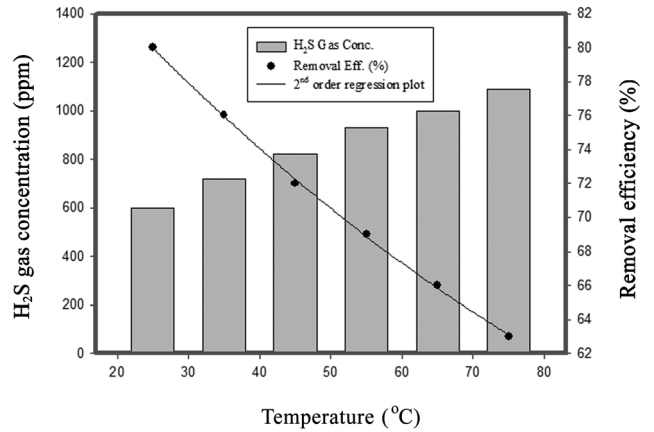


Figure 7. Removal efficiency of hydrogen sulfide in different reaction temperatures.

다. 특히 온도가 최적온도에서 10 °C씩 증가하는 경우에 처리효율은 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 황화수소 가스의 흡수반응은 발열반응[13]으로 반응속도 상수가 온도 상승이 커지면 아레니우스 식에 의해 반응속도가 감소하기 때문에 용해도 감소와 반응속도 감소로 인해 황화수소 가스 제거율이 감소하는 경향과 비슷하다.

4.5. 황생성량

착물농도에 따라 황생성량을 Figure 4에 나타내었다. Fe-EDTA의 농도가 0.05 M으로 착물의 농도가 2배 증가함에 따라 황생성량은 3.2배 이상 증가하였다. Fe-EDTA농도가 0.2 M으로 착물의 농도가 2배 증가하였을 경우에 황생성량은 5.5 배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 이는 황화수소의 산화반응으로 황생성량이 착물농도에 비례하여 증가됨을 보여주고 있다.

황화수소가 Fe-EDTA착물과 산화환원반응에 의해 정상적으로 반응하면 pH변화는 나타나지 않는다. 그러나 Figure 2에 나타난 바와 같이 Fe-EDTA 농도에 따른 황화수소 산화반응 결과 Fe-EDTA 용액의 pH는 감소하는 것을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과는 식 (5)에서 나타난 바와 같이 Fe-EDTA 착물의 분해에 의해 생성된 Fe<sup>2+</sup>와 황화수소 산화반응 결과 생성된 S<sup>2-</sup>가 반응하여 FeS로 침전되므로 식 (3)의 반응에 의해 pH가 감소하게 된다. 또한 Figure 4(b)에서 보듯이 초기의 pH가 6에서 8로 pH가 증가함에 따라 생성된 황의 생성량은 6배 이상 증가하지만 pH 8 이상에서는 pH가 증가함에 따라 황생성량이 크게 증가하지 않는 것으로 나타났다. 초기 pH에 따라 황화수소 산화반응에서 초기 pH가 6 이하에서는 황화수소를 제거하지 못하나 pH가 증가할수록 산화반응에 의한 전환량이 증가하는 것으로 나타났다. 결과적으로 Figure 7과 Figure 5에서 보듯이 pH 9에서 최대의 제거효율을 나타내고 있으며 황생성량도 최대로 생성되는 것으로 나타났다.

4.6. 경제성 평가

Table 2의 황화수소 제거를 위한 탈황 프로세스에서 장시

**Table 2.** Capacity dimension for the analysis for the industrial removal of H<sub>2</sub>S

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Flow rate                      | 2,000 Nm <sup>3</sup> /h × 1.6 bar                   |
| Absorber size                  | φ1,200 × 6,500 mmH                                   |
| Blower                         | 14 m <sup>3</sup> /min × 3,000 mmAq                  |
| Pump                           | 1/2 HP   |
| Structure size                 | W 8,000 × L 8,000 × H 15,000                         |
| H <sub>2</sub> S concentration | - Inlet conc. : 12,000 ppm<br>- Outlet conc. : 1 ppm |

간에 걸친 실제 대규모 적용 현장 실험 결과를 바탕으로 본 신규 철 킬레이트 조성물이 탈황촉매로서 적용 시에 예상되는 실제 경제성 분석을 수행한 결과는 다음과 같다. 비교 분석을 위한 유량 조건을 2,000 m<sup>3</sup>/h, 입구 H<sub>2</sub>S농도 조건을 9,000 ppm로 고정하여, 이미 다양한 산업현장에서 적용하고 있는 NaOH 25% 사용 공정과 그 증장기 경제성을 비교해 보았으며, 그 결과를 다음 Table 3에 정리하였다. 기존 시설이 황화수소 제거효율이 약 85~90% 정도인 것에 비해, 본 킬레이트 화합물을 이용한 공정에서는 최저 95% 이상, 최고 99.9% 까지 상대적으로 매우 높았다. Table 3에서 보듯이 초기투자비용은 기존의 탈황처리 장치에 비하여 기존 시설 대비 약 1.3배정도 초기 투자비용은 높은 것으로 나타났다. 그러나 유지 관리 비용은 점검해 본 결과는 기존 시설은 계속되는 약품 구입 및 폐수처리비용에 대한 부담 등이 높게 나타나고 있으며, 이에 비해 본 신규공정은 폐수 무방류시스템에 의한 폐수 처리가 불필요하고 비록 초기에 촉매구입비가 약품 값보다는 비싸지만 촉매를 1회 충전으로 새로운 촉매의 투입없이 계속 사용함이 가능하고 아주 적은 비산 손실량 만큼만 보충해 나가면 된다는 점에서, 연간 유지관리 비용을 대비해 본 결과, 초기 투자비용 차액을 단 1년 만에 회수가 가능하였다. 연속 공정으로 계속적으로 운전하였을 경우에 운전 2년차부터는 운영비의 절감으로 전체 초기투자비 회수가 가능할 수 있음을 알 수 있었다.

## 5. 결론

철킬레이트를 이용한 황화수소처리공정은 공정조건별로 처리효율에 미치는 영향이 다르며 이를 비교·분석한 결과는 다음과 같다.

1) 철이온의 금속이온은 수용액 중에 황이온과 반응하여 FeS침전물이 생성되어 촉매의 활성을 감소시키므로 이를 방지하기 위해 킬레이트 화합물 사용이 필요하며 산소공급으로 촉매를 재생할 수 있는 장점이 있어 촉매원가의 경제성을 높힐 수가 있다.

2) Fe-EDTA의 농도가 0.01~0.05 M으로 착물의 농도가 2배 증가함에 따라 황생성량은 3.2배 이상 증가하였다. Fe-EDTA 농도가 0.05~0.2 M으로 착물의 농도가 2배 증가하였을 경우에 황생성량은 5.5배 이상 증가하는 것으로 나타났다.

3) 황화수소가스의 처리효율은 킬레이트의 초기농도가 0.2 M 이상인 경우에 처리효율은 88%로 나타난 반면에 0.02 M 이하인 경우에는 10분 이내에 황화수소 가스 처리 효율이 69% 이하로 처리되는 것으로 나타났다.

4) 황화수소가스를 제거하는 산화반응의 경우에 온도와 pH에 따라 처리효율이 크게 달라졌다. 높은 온도보다는 낮은 온도에서 제거효율이 거의 90% 이상 나타났다. 적정 pH는 알칼리성 영역에서 비교적 처리효율이 높은 것으로 나타났으며 pH조절만으로도 황화수소 제거효율은 40% 이상 처리효율이 증가하는 것으로 나타났다.

5) 기존 시설 대비 약 1.3배 정도 초기 투자비용은 높은 것으로 나타났다. 그러나 유지 관리 비용을 비교하면 기존 시설은 계속되는 약품 구입 및 폐수처리비용에 대한 부담 등이 높게 나타나지만 촉매를 1회 충전으로 계속 사용함이 가능하고 연간 유지관리 비용을 대비해 보면 2년 만에 전체 초기투자비 회수가 가능함을 알 수 있었다.

## 감사

본 연구는 2014년 대전대학교 연구년 지원사업으로 연구를

**Table 3.** Capacity dimension of H<sub>2</sub>S removal facility for the economic analysis[3]

| Item                              | Conventional facility (25% NaOH)   | Use of Fe-EDTA Catalyst                        | Remark  |
|-----------------------------------|--|--|---|
| Removal efficiency (%)            | 85-90%   | 95-99.9%                                       |   |
| Starting investment cost          | ₩695,000,000<br>(Need wastewater treatment)  | ₩960,000,000<br>(No need wastewater treatment) | Starting investment fee increases much at the initial point |
| Maintenance and Managemental Cost |  |  |   |
| Operating cost                    | Electricity : ₩36,000/d<br>Wastewater treatment : ₩430,000/d<br>Total : ₩466,000/d (₩130,480,000/yr) | Electricity: ₩46,800/d<br>(₩13,104,000/yr)     |   |
| Chemical cost                     | NaOH : ₩7,800,000/yr   | Catalyst: ₩16,800,000/yr                       | Catalyst is able to use continuously as filling one time    |
| Annual cost                       | ₩833,280,000   | ₩989,904,000                                   |   |
| Five yearly cost                  | ₩1,386,400,000   | ₩1,109,520,000                                 |   |
| Decade cost                       | ₩2,077,800,000   | ₩1,259,040,000                                 |   |

수행하게 되었으며 이에 감사드립니다. 아울러 환경산업기술원의 기술료기술개발사업(T214-00183-0401-0)에 의해 연구비 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## References

- Ishikawa, S., Hoshihara, S., Hinata, T., Hishinuma, T., and Morita, S., "Evaluation of a Biogas Plant from Life Cycle Assessment," *Int. Congress Series*, **1293**, 230-233 (2006).
- Nam, J., Youn, Y., Lee, Y., Soh, K., and Kim, C., "Assessment of Global Warming Gas of Integrated Digested Biogas Facilities Using Life Cycle Assessment," *Kor. J. Environ. Agric. Soc.*, **27**(4), 406-412 (2008).
- Lee, S., "Development of Ecofriendly Ferric Chelate Catalyst," Research Report, No.1, May, 2009.
- Cha, J., "Oxidation of Hydrogen Sulfide Using Ferric Chelate Compounds," Ph. D. Dissertation, Chosun University, Kwangju, 1997.
- Demmink, J. F., and Beenackers, A., "Gas Desulfurization with Ferric Chelates of EDTA and HEDTA: New Model for the Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1444-1453 (1998).
- Yoo, S., and Lee, E., "Application of Earthworm Casting-derived Biofilter Media for Hydrogen Sulfide Removal," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **29**, 820-829 (2007).
- Lliuta, I., and Larachi, F., "Concept of Bifunctional Redox Iron-chelate Process for H<sub>2</sub>S Removal in Pulp and Paper Atmospheric Emissions," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 5305-5314 (2003).
- Park, Y., "Kinetic Study of Carbon Dioxide Absorption Using Aminoacid and Nonaqueous Amine Solution," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, to be submitted (2014).
- Park, Y., "Role of Plant Extracts to Remove Hydrogen Sulfide in the Air-lift Reactor," *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 421-428 (2010).
- Park, Y., "Characteristic Study for Methyl-mercaptan Removal by an Essential Oil," *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 151-156 (2007).
- Maat, H., Hogendoorn, J. A., and Versteeg, G. F., "The Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using an Aqueous Metal Sulfate Absorbent Part I. The Absorption of Hydrogen Sulfide in Metal Sulfate Solutions," *Sep. Purif. Technol.*, **43**, 183-197 (2005).
- Maat, H., Hogendoorn, J. A., and Versteeg, G. F., "The Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using an Aqueous Metal Sulfate Absorbent Part II. The Regeneration of Copper Sulfide to Copper Oxide-an Experimental Study," *Sep. Purif. Technol.*, **43**, 199-213 (2005).
- Soda, E., Han, Z., and Matzuyama, H., "Chemical Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Ethanol Amine in Nonaqueous Solvents," *AIChE J.*, **31**, 1297-1303 (1985).
- Oh, K., Choi, W., Lee, S., and Lee, J., "The Degradation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Using Aqueous Alkanolamine Solution," *J. Kor. Soc. Env. Eng.*, **24**, 985-989 (2003).
- Frare, L. M., Vieira, M. G., Silva, M. G., and Gimenes, M., "Hydrogen Sulfide Removal from Biogas Using Fe/EDTA Solution: Gas/liquid Contacting and Sulfur Formation," *Environ. Progress Sustainable Energy*, **29**, 34-41 (2010).
- Lee, B., Korean Patent No. 10-0821664 (2008).
- Jin, S., Cha, J., Lee, Y., Youn, S., and Kim, S., "Optimal Reaction Conditions for the Removal of Hydrogen Sulfide Using Fe-EDTA Chelate Chemicals," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**(1), 177-185 (1996).